

③ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 30 833 A 1**

\approx C1-2.08.163

16
⑤ Int. Cl. 5
C 07 D 231/22
A 01 N 43/56
C 07 C 69/738

②① Aktenzeichen: P 41 30 833.6
②② Anmeldetag: 17. 9. 91
②③ Offenlegungstag: 18. 3. 93

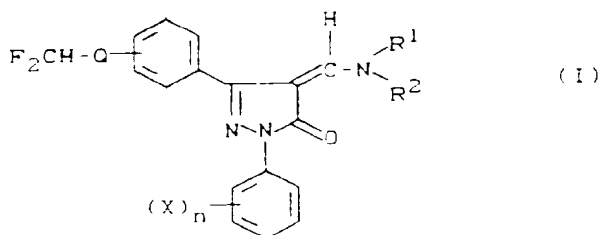
DE 41 30 833 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Müller, Peter, Dr.; Wolf, Hilmar, Dr., 4018
Langenfeld, DE; Lürssen, Klaus, Dr., 5060 Bergisch
Gladbach, DE; Santel, Hans-Joachim, Dr., 5090
Leverkusen, DE; Schmidt, Robert R., Dr., 5060
Bergisch Gladbach, DE

⑤④ Diarylpyrazolinone

⑤⑦ Die Erfindung betrifft neue Diarylpyrazolinone der allgemeinen Formel (I)



in welcher n, Q, X, R¹ und R² die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, zwei Verfahren zu ihrer Herstellung, diverse neue Zwischenprodukte, sowie ihre Verwendung als Herbizide.

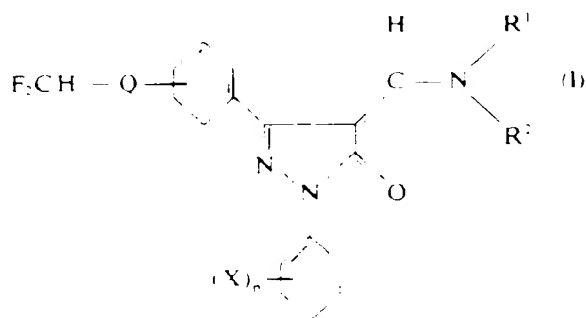
DE 41 30 833 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Diarylpyrazolinone, zwei Verfahren zu ihrer Herstellung, diverse neue Zwischenprodukte sowie ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Pyrazolin-5-on-Derivate, wie z. B. 5-(3-Methoxyphenyl)-4-methylaminomethylen-2-phenyl-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A 2 74 642). Die herbizide Wirkung der bisher bekannten Pyrazolin-5-on-Derivate ist jedoch nicht immer ganz zufriedenstellend.

Es wurden nun neue Diarylpyrazolinone der allgemeinen Formel (I) gefunden.



in welcher

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl steht,

R² für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁–C₆-Alkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkynyl, C₁–C₆-Hydroxyalkyl, C₁–C₄-Alkoxy-C₁–C₄-alkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl-C₁–C₄-alkyl, Phenyl-C₁–C₄-alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₃–C₆-Alkenyloxy, Phenyl-C₁–C₂-alkoxy, C₁–C₆-Alkylamino, C₁–C₄-Alkylcarbonylamino oder Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino steht, und

X für Wasserstoff, Halogen oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy steht, wobei folgende Verbindungen – bekannt aus DE-OS 39 41 240, S. 44, 45, 95 und 96 – durch Disclaimer ausgenommen sind:

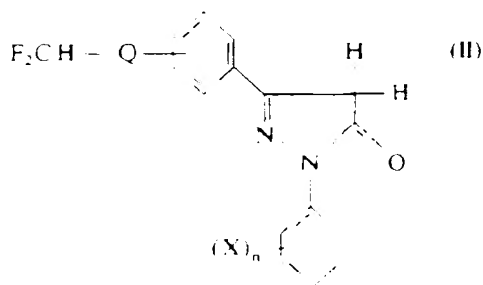
2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxymethylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxymethylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on sowie 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on.

Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in verschiedenen stereoisomeren oder tautomeren Formen vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch die Gemische dieser Isomeren. Im nachfolgenden wird der Einfachheit halber stets von den Verbindungen der Formel (I) gesprochen, womit sowohl die reinen Isomeren als auch die verschiedenen möglichen Gemische dieser Isomeren gemeint sind.

Man erhält die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wenn man

a) für den Fall, daß in der Formel (I) R¹ und R² für Methyl stehen sowie n, Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

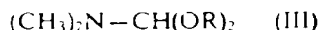
Pyrazolinone der allgemeinen Formel (II),



in welcher

n, Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Dimethylformamid-acetalen der allgemeinen Formel (III)

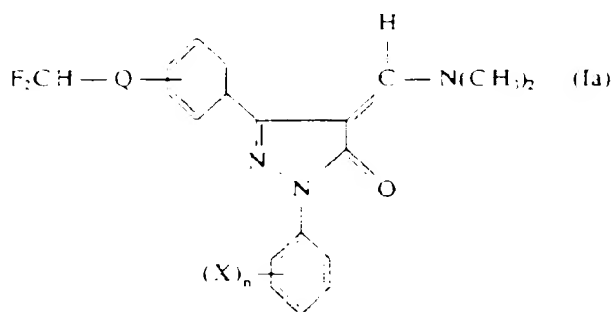


in welcher

R für C₁ – C₄-Alkyl oder Benzyl steht,

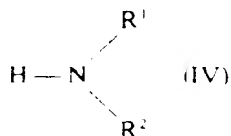
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder wenn man

b) Diarylpyrazolinone der allgemeinen Formel (Ia),



in welcher

n, Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Aminen der allgemeinen Formel (IV),



in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Die erfindungsgemäßen Diarylpyrazolinone der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Überraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erheblich bessere herbizide Wirkung als die vorbekannten Pyrazolin-5-on-Derivate, welche nach Struktur und Wirkprofil vergleichbare Stoffe sind.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R² für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituierten Rest der Reihe C₁ – C₅-Alkyl, C₃ – C₅-Alkenyl, C₃ – C₅-Alkynyl, C₁ – C₅-Hydroxyalkyl, C₁ – C₂-Alkoxy, C₁ – C₂-alkyl, C₁ – C₄-Alkoxy oder C₃ – C₄-Alkenyloxy;

oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierten Rest der Reihe C₃ – C₆-Cycloalkyl-C₁ – C₂-alkyl, Phenyl-C₁ – C₂-alkyl, Phenyl-C₁ – C₂-alkoxy, C₁ – C₄-Alkylamino, C₁ – C₄-Alkylcarbonylamino oder Dimethylamino steht, und

X für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituierten Rest der Reihe Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy steht, mit Ausnahme der durch Disclaimer ausgenommenen Verbindungen.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

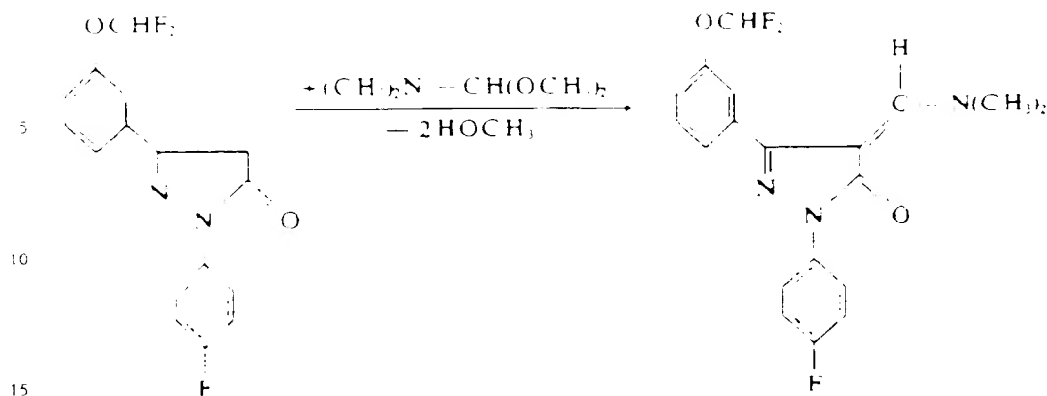
R² für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituierten Rest der Reihe Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl,

Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl, für Allyl, Propargyl, 1-Methyl-propargyl, 1,1-Dimethylpropargyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl, Phenylmethyl, Phenylethyl, für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Allyloxy, Benzyloxy, für Methylamino, Dimethylamino, Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino oder Isobutyrylamino steht, und

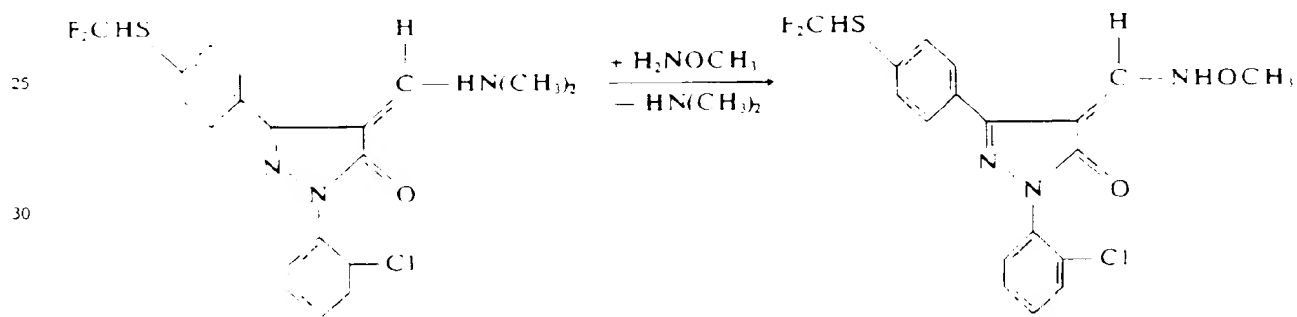
X für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht,

mit Ausnahme der durch Disclaimer ausgenommenen Verbindungen.

Verwendet man beispielsweise 1-(4-Fluor-phenyl)-3-(3-difluormethoxyphenyl)-pyrazolin-5-on und Dimethylformamid dimethylacetal als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



20 Verwendet man beispielsweise 1-(2-Chlorphenyl)-3-(4-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylenpyrazolin-5-on und O-Methyl-hydroxylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

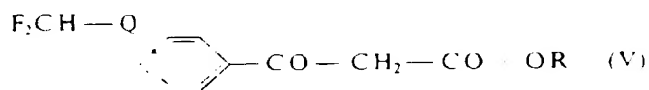


Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Pyrazolinone sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

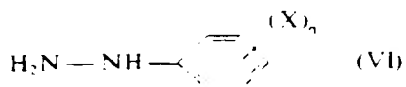
40 In Formel (II) haben n, Q und X vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für n, Q und X angegeben wurden.

Die Pyrazolinone der Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt und sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung.

Man erhält die neuen Pyrazolinone der Formel (II), wenn man Arylessigsäureester der allgemeinen Formel (V),



in welcher
Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und
R für C_1-C_4 -Alkyl, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl steht,
mit Arylhydrazinen der allgemeinen Formel (VI),



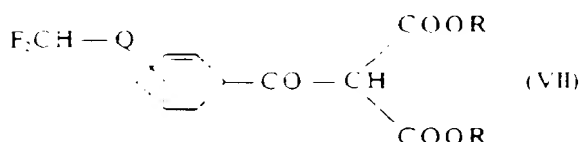
in welcher
n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht und
X für Wasserstoff, Halogen oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Ethanol, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z. B. Natriumacetat, bei Temperaturen zwischen -20°C und $+80^\circ\text{C}$ umgesetzt und nach üblichen Methoden aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Arylhydrazine der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren herge-

stellt werden (vgl. US-P 44 11 839; DE-OS 19 27 924; *Knim. Farm. Zh.* 10 (1976), 27–31 – zitiert in Chem. Abstracts 86: 139 926a)

Die Aroylessigsäureester der Formel (V) sind noch nicht aus der Literatur bekannt und sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung.

Man erhält die neuen Aroylessigsäureester der Formel (V), wenn man entsprechende Aroylmalonsäurediester der allgemeinen Formel (VII),



in welcher

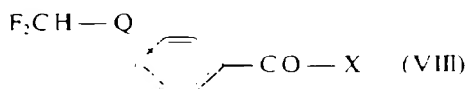
O für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R für C₁—C₆-Alkyl, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl steht.

mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure, unter Rückfluß erhitzt und dann nach üblichen Methoden aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Aroylmalonsäurediester der Formel (VII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt und sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung.

Man erhält die neuen Aroylmalonsäurediester der Formel (VII), wenn man Aroylhalogenide der allgemeinen Formel (VIII),

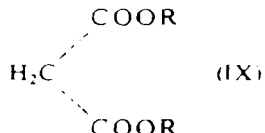


in weicher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und

X für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom steht.

mit Malonsäurediestern der allgemeinen Formel (IX),



in weicher

R für C₁ – C₆, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl steht.

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Acetonitril, in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z. B. Magnesiumchlorid, und in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z. B. Triethylamin, bei Temperaturen zwischen -20°C und $+50^{\circ}\text{C}$ umgesetzt und nach üblichen Methoden aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Aroylhalogenide der Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-P 48 32 879; JP 5 91 81 259 — zitiert in Chem. Abstracts 102: 1 13 480z; DE-OS 29 14 915; US-P 40 09 208; US-P 39 60 945; US-P 38 95 036; Ukr. Khim. Zh. 47 (1981), 871–874 — zitiert in Chem. Abstracts 95: 186790x).

Die Malonsäurediester der Formel (IX) sind bekannte Syntheschemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Diarylpvrazolinone sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert.

In Formel (Ia) haben n, Q und X vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für n, Q und X angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) sind eine Teilmenge der erfindungsgemäßen Diarylpyrazolinone der Formel (I); sie können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) hergestellt werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Amine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.

In Formel (IV) haben R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹ und R² angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) zur Herstellung der neuen Diarylpyrazolinone der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petro-

lithen, Benzin, Lignin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Alkohole wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutylketon, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethyl-ester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewandten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkrauter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkrauter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergeholz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Voraufbau, als auch im Nachaufbau-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-impregnierete Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln; also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen infrage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylocellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulvri-

ge, körnige oder latexformige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecitine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Anizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z. B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z. B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z. B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z. B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z. B. Chlorazon und Norflurazon; Carbamate, wie z. B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z. B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z. B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z. B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z. B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z. B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z. B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z. B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z. B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z. B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Trisulfuron und Tribenuron-methyl; Thiocarbamate, wie z. B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z. B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z. B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z. B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorchloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

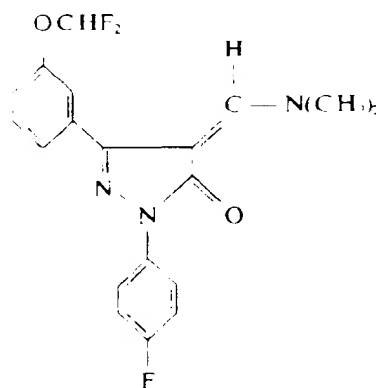
Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

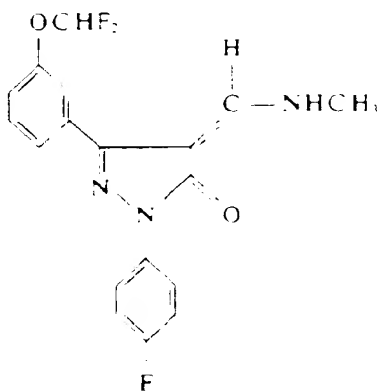


(Verfahren (a))

Eine Mischung aus 6,5 g (20 mMol) 2-(4-Fluorphenyl)-5-(3-difluormethoxyphenyl)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2,7 g (22 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal und 150 ml Toluol wird 2 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird im Wasserstrahlvakuum eingedunstet, der Rückstand mit Petrolether verrieben und das kristallin anfallende Produkt durch Abfiltrieren isoliert.

Man erhält 6,9 g (92% der Theorie) 2-(4-Fluorphenyl)-5-(3-difluormethoxyphenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on vom Schmelzpunkt 103°C.

Beispiel 2



(Verfahren (b))

Eine Mischung aus 2,8 g (7,5 mMol) 2-(4-Fluorphenyl)-5-(3-difluormethoxyphenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 50 ml Methanol und 3 ml einer 30%igen wäßrigen Methylamin-Lösung (10 mMol H_2NCH_3), wird 3 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird im Wasserstrahlvakuum eingedunstet, der Rückstand mit Petrolether verrieben und das kristallin angefallene Produkt durch Abfiltrieren isoliert.

Man erhält 2,4 g (88,5% der Theorie) 2-(4-Fluorphenyl)-5-(3-difluormethoxyphenyl)-4-methylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on vom Schmelzpunkt 187°C.

Analog zu den Herstellungsbeispielen 1 und 2 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

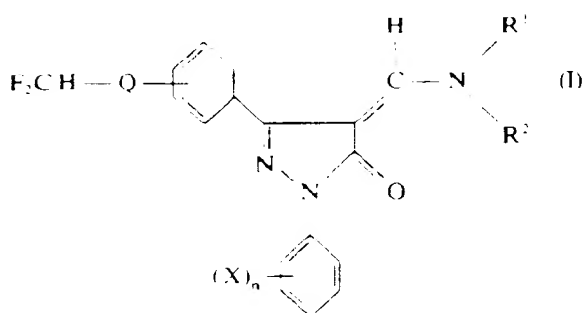


Tabelle 1

Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Beisp. Nr	n	(Position-) Q	R ¹	R ²	(Position-) X	Schmelz- punkt (°C)	5
3	1	(2-)S	H	CH ₃	(4-)F		10
4	2	(2-)S	CH ₃	CH ₃	(2,4-)F ₂	122	
5	0	(3-)O	CH ₃	OH	—	111	
6	1	(2-)S	CH ₃	CH ₃	(4-)CF ₃	93	15
7	1	(2-)S	H	CH ₃	(4-)CF ₃	139	
8	1	(2-)S	H	NHCH ₃	(4-)F	125	
9	1	(2-)S	H	N(CH ₃) ₂	(4-)F	108	20
10	1	(2-)S	CH ₃	CH ₃	(3-)Cl	104	
11	0	(2-)S	H	CH ₃	—	116	
12	1	(2-)S	H	NHCH ₃	(4-)CF ₃	137	25
13	1	(2-)S	H	N(CH ₃) ₂	(4-)CF ₃	107	
14	1	(2-)S	CH ₃	OH	(4-)CF ₃	118	
15	2	(2-)S	H	CH ₃	(2,4-)F ₂	75	30
16	0	(2-)S	H	NHCH ₃	—		
17	0	(2-)S	H	N(CH ₃) ₂	—		
18	1	(3-)O	H	CH ₃	(2-)F	126	
19	1	(2-)S	H	CH ₃	(3-)Cl	138	35
20	1	(2-)S	H	CH ₃	(4-)Cl	145	
21	1	(3-)O	CH ₃	OH	(2-)F	78	
22	2	(2-)S	CH ₃	OH	(2,4-)F ₂	141	40
23	1	(2-)S	H	CH ₃	(2-)F	127	
24	1	(2-)S	H	NHCH ₃	(3-)Cl	88	
25	0	(3-)O	H	CH ₃	—	137	45
26	1	(2-)S	CH ₃	OH	(3-)Cl	147	
27	0	(3-)S	H	CH ₃	—	79	
28	1	(3-)S	CH ₃	CH ₃	(3-)Cl	132	50
29	1	(3-)S	CH ₃	CH ₃	(4-)CF ₃	121	
30	1	(3-)S	CH ₃	CH ₃	(3-)F	114	
31	1	(3-)S	H	N(CH ₃) ₂	(4-)F		55
32	1	(3-)S	H	CH ₃	(4-)F	105	
33	1	(2-)S	CH ₃	OH	(2-)F		
34	1	(3-)O	CH ₃	OH	(4-)F		
35	1	(3-)S	CH ₃	OH	(3-)Cl	105	60
36	1	(3-)S	CH ₃	OH	(3-)F	58	
37	1	(3-)S	H	CH ₃	(3-)Cl	97	
38	1	(3-)S	H	CH ₃	(3-)F	92	65

Tabelle 1 — Fortsetzung

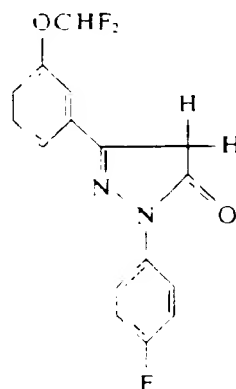
5	Beisp. Nr	n	(Position) Q	R ¹	R ²	(Position) X	Schmelz- punkt (°C)
10	39	1	(2-)S	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(4-)F	99
15	40	1	(3-)S	H	CH ₃	(4-)CF ₃	127
	41	1	(3-)S	CH ₃	OH	(4-)CF ₃	135
	42	1	(3-)S	H	NHCH ₃	(3-)Cl	
20	43	1	(2-)S	H	$\begin{array}{c} (\text{R}-)\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(4-)F	49
	44	1	(2-)S	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃	(4-)F	105
25	45	1	(2-)S	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₃	(4-)F	84
	46	1	(2-)S	H	-CH ₂ -C≡CH	(4-)F	158
30	47	1	(2-)S	H	C ₄ H ₉	(4-)F	
	48	1	(2-)S	H	$\begin{array}{c} (\text{R})-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(4-)F	58
35							
	49	1	(2-)S	H	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(4-)F	127
40							
	50	1	(2-)S	H	OCH ₃	(4-)F	46
45	51	1	(2-)S	H	-OCH ₂ -C ₆ H ₅	(4-)F	
	52	1	(2-)S	H	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	(4-)F	61
50	53	1	(2-)S	H	$\begin{array}{c} -\text{OCH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(4-)F	
55							
	54	1	(2-)S	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	(4-)F	113
60							
	55	1	(2-)S	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	(4-)F	81
65	56	1	(2-)S	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	(4-)F	45

Tabelle 1 – Fortsetzung

Beisp. Nr	n	(Position-) Q	R	R ²	(Position-) X	Schmelz- punkt (°C)	5
57	1	(2-)S	H	$\text{—CHCH}_2\text{H—}$ CH_3	(4-)F	62	10
58	1	(2-)S	H	$\text{—OCH}_2\text{CH=CH}_2$	(4-)F	48	
59	1	(2-)S	H	H	(4-)F		
60	1	(2-)S	H	$\text{—C(CH}_3)_3$	(4-)F		15
61	1	(2-)S	H	$\text{—CH(CH}_3)_2$	(4-)F	99	
62	1	(2-)S	H	$\text{—CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	(4-)F		
63	1	(2-)O	CH_3	CH_3	(4-)F	120	20
64	1	(2-)S	H	—CO—CH_3	(4-)F		
65	1	(2-)S	H	$\text{—CO—CH(CH}_3)_2$	(4-)F	80	
66	1	(2-)S	H	$\text{—CO—C}_2\text{H}_5$	(4-)F	96	25
67	1	(2-)O	CH_3	OH	(4-)F	154	
68	1	(2-)O	H	CH_3	(4-)F	193	
69	0	(3-)O	CH_3	CH_3	—	136	30
70	1	(3-)O	CH_3	OH	(4-)F	146	
71	1	(2-)S	CH_3	OH	(2-)F	124	
72	0	(3-)O	CH_3	H	—	137	35
73	1	(2-)S	CH_3	H	(2-)F	127	
74	1	(3-)O	CH_3	OH	(2-)F	78	
75	1	(3-)O	CH_3	H	(2-)F	126	40

Ausgangsstoffe der Formel (II)

Beispiel (II-1)



Zu einer Lösung von 4,06 g (25 mMol) 4-Fluorphenylhydrazin-hydrochlorid in 100 ml Ethanol werden 6,5 g (25 mMol) (3-Difluormethoxybenzoyl)-essigsäureethylester und 2,05 g (25 mMol) Natriumacetat gegeben und das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit Petrolether verrührt, das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält 7,4 g (92% der Theorie) 2-(4-Fluorphenyl)-5-(3-difluormethoxyphenyl)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on vom Schmelzpunkt 114°C.

Analog Beispiel (II-1) können auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden.

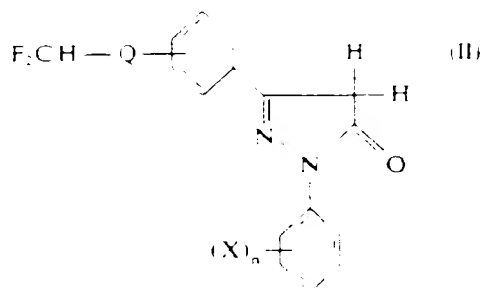


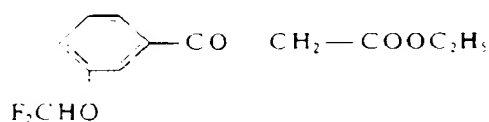
Tabelle 2

Beispiele für die Verbindungen der Formel (II)

Beisp.-Nr.	n	(Position-) Q	(Position-) X	Schmelzpunkt (°C)
(II-2)	1	(2-)S	(4-)F	78
(II-3)	1	(3-)S	(4-)F	
(II-4)	1	(2-)O	(4-)F	
(II-5)	1	(2-)S	(4-)Cl	
(II-6)	2	(2-)S	(2,4-)F ₂	
(II-7)	1	(2-)S	(3-)Cl	
(II-8)	1	(3-)S	(3-)Cl	
(II-9)	1	(3-)S	(4-)CF ₃	
(II-10)	1	(2-)S	(2-)F	
(II-11)	1	(3-)O	(2-)F	
(II-12)	1	(3-)O	(4-)F	
(II-13)	1	(3-)O	H	

Ausgangsstoffe der Formel (V)

Beispiel (V-1)

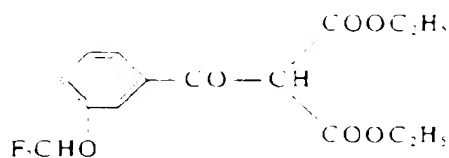


Eine Mischung aus 91,5 g (0,28 Mol) (3-Difluormethoxybenzoyl)-malonsäurediethylester, 300 ml Wasser und 3 g p-Toluolsulfonsäure wird 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung verrührt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingedunstet und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

Man erhält 21,2 g (30% der Theorie) (3-Difluormethoxybenzoyl)-essigsäureethylester vom Siedepunkt 118°C (bei 0,01 Torr).

Ausgangsstoffe der Formel (VII)

Beispiel (VII-1)

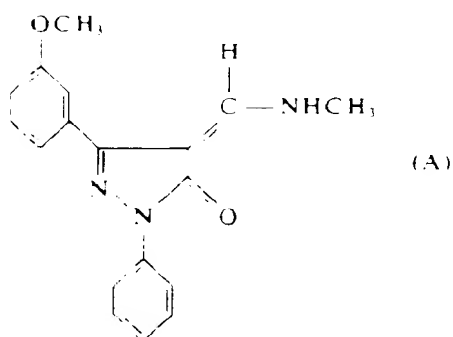


Zu 150 ml Acetonitril werden 27,4 g (0,29 Mol) Magnesiumchlorid portionsweise gegeben, wobei durch Außenkühlung mit Eis/Wasser die Innentemperatur unterhalb von 25°C gehalten wird. Nach Abkühlen auf -10°C werden nacheinander 46,1 g (0,29 Mol) Malonsäurediethylester und 58,1 g (0,58 Mol) Triethylamin zugetropft. Nach Rühren der Mischung für weitere 30 Minuten bei -10°C werden 59,5 g (0,29 Mol) 3-Difluormethoxy-benzoylchlorid, gelöst in 120 ml Acetonitril zugetropft und das Gemisch wird 12 Stunden bei 20°C gerührt. Nach Zugabe von 250 ml 5N-Salzsäure wird mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 92,4 g (97% der Theorie) (3-(Difluormethoxybenzoyl)-malonsäurediethylester als öligen Rückstand mit Brechungsindex n_D^{20} : 1,4629.

Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wird die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz herangezogen:



5-(3-Methoxyphenyl)-4-methylaminomethylen-2-phenyl-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on (bekannt aus EP-A 2 74 642).

Beispiel A

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpoliglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5–15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100% = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 3, 5, 7, 8, 10, 11, 14.

15, 17, 19, 20, 26, 27, 32, 33, 36, 38, 40, 52, 55, 59 und 67 bei guter Kulturpflanzen-Vertraglichkeit: starke Wirkung gegen Unkrauter.

Beispiel B

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

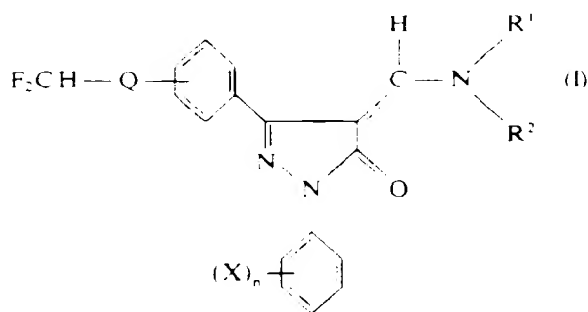
0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z. B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 7 und 15.

Patentansprüche

1. Diarylpyrazolinone der allgemeinen Formel (I)



dadurch gekennzeichnet, daß

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl steht,

R² für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁–C₆-Alkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkynyl, C₁–C₆-Hydroxyalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-alkyl, C₁–C₆-Cycloalkyl-C₁–C₄-alkyl, Phenyl-C₁–C₄-alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₃–C₆-Alkenyloxy, Phenyl-C₁–C₂-alkoxy, C₁–C₆-Alkylamino, C₁–C₄-Alkylcarbonylamino oder Di-(C₁–C₄-alkyl)-amino steht, und

X für Wasserstoff, Halogen oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy steht, ausgenommen die Verbindungen:

2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxy-methylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxy-methylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on sowie 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on.

2. Diarylpyrazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht, Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R² für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituierten Rest der Reihe C₁–C₅-Alkyl, C₃–C₅-Alkenyl, C₃–C₅-Alkynyl, C₁–C₅-Hydroxyalkyl, C₁–C₂-Alkoxy-C₁–C₂-alkyl, C₁–C₄-Alkoxy oder C₃–C₄-Alkenyloxy,

oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierten Rest der Reihe C₃–C₆-Cycloalkyl-C₁–C₂-alkyl, Phenyl-C₁–C₂-alkyl, Phenyl-C₁–C₂-alkoxy, C₁–C₄-Alkylamino, C₁–C₄-Alkylcar-

monylamino oder Dimethylamino steht, und

X für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituierten Rest der Reihe Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy steht, ausgenommen die Verbindungen:

2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxy-methylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxy-methylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on sowie 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on.

3. Diarylpyrazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

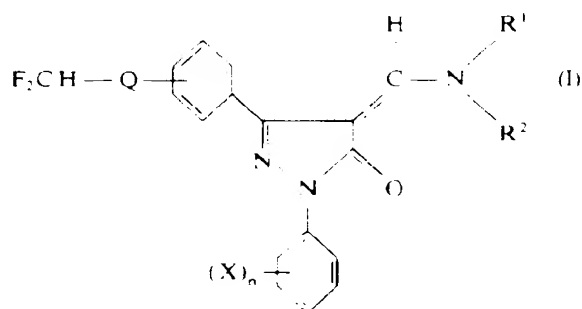
R¹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R² für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituierten Rest der Reihe Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl, für Allyl, Propargyl, 1-Methyl-propargyl, 1,1-Dimethyl-propargyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohexylethyl, Phenylmethyl, Phenylethyl, für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Allyloxy, für Methylamino, Dimethylamino, Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino oder Isobutyrylamino steht, und

X für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht, ausgenommen die Verbindungen:

2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxy-methylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxy-methylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on sowie 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on.

4. Verfahren zur Herstellung von Diarylpyrazolinonen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1,



in welcher

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

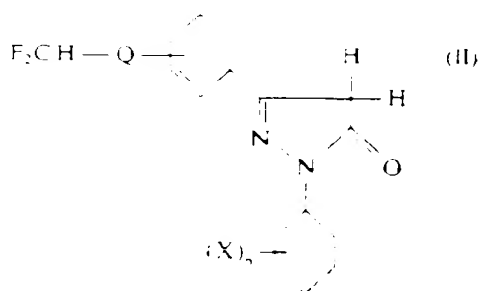
R¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R² für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, Phenyl-C₁-C₂-alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht, und

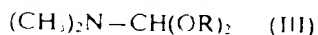
X für Wasserstoff, Halogen oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht, wobei folgende Verbindungen durch Disclaimer ausgenommen sind:

2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxy-methylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-(N-hydroxy-methylaminomethylen)-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(2-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on sowie 2-Phenyl-, 2-(4-Fluorphenyl)- und 2-(4-Chlorphenyl)-5-(3-difluormethylthiophenyl)-4-dimethylaminomethylen-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-on, dadurch gekennzeichnet, daß man

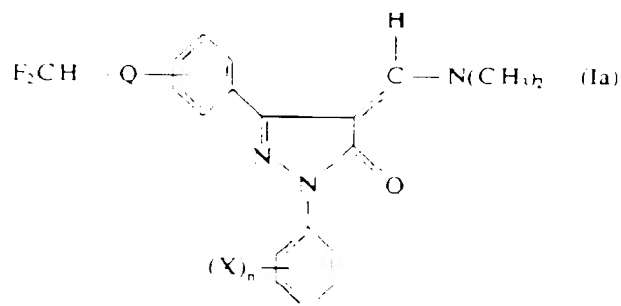
(a) für den Fall, daß in der Formel (I) R¹ und R² für Methyl stehen sowie n, Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, Pyrazolinone der allgemeinen Formel (II),



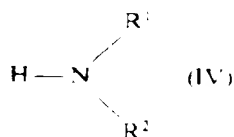
15 in welcher
n, Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Dimethylformamid-acetalen der allgemeinen Formel (III)



in welcher
R für C₁–C₄-Alkyl oder Benzyl steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder daß man
(b) Diarylpyrazolinone der allgemeinen Formel (Ia),



40 in welcher
n, Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Aminen der allgemeinen Formel (IV),



50 in welcher
R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

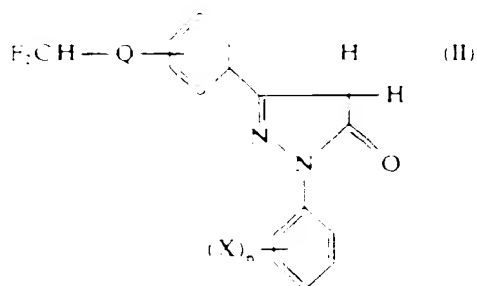
5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Diarylpyrazolinon der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Diarylpyrazolinone der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

7. Verwendung von Diarylpyrazolinonen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.

8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Diarylpyrazolinone der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

9. Pyrazolinone der allgemeinen Formel (II)



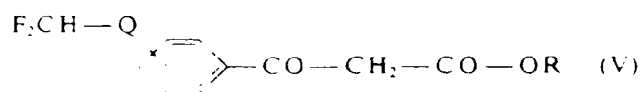
dadurch gekennzeichnet, daß

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und

X für Wasserstoff, Halogen oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁ - C₄-Alkyl oder C₁ - C₄-Alkoxy steht.

10. Aroylessigsäureester der allgemeinen Formel (V),

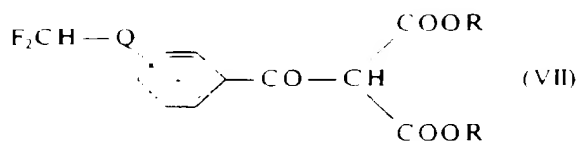


dadurch gekennzeichnet, daß

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R für C₁ - C₆-Alkyl, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl steht.

11. Aroylmalonsäurediester der allgemeinen Formel (VII),



in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R für C₁ - C₆-Alkyl, vorzugsweise für Methyl oder Ethyl steht.

- Leerseite -